

УДК 539.213:536.425

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НИЗКОЧАСТОТНЫХ КОЛЕБАНИЙ АМОРФНЫХ ЛЬДОВ НИЗКОЙ, ВЫСОКОЙ И СВЕРХВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ**К.В. Гец, В.Р. Белослудов***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия*

E-mail: gets@niic.nsc.ru

*Статья поступила 20 января 2014 г.**С доработки — 18 февраля 2014 г.*

Модельные структуры аморфных льдов низкой, высокой и сверхвысокой плотности были получены методом молекулярной динамики и методом сопряженных градиентов. При помощи метода решеточной динамики были вычислены колебательные свойства получившихся структур аморфных льдов. Показана делокализация коллективных колебаний в аморфных льдах. Построено распределение числа молекул по потенциальным энергиям и значениям амплитуды. Направления проекций векторов мгновенного смещения молекул показали сходство низкочастотных коллективных колебаний с оптическими колебаниями в кристаллах. Модельные ячейки аморфных льдов рассматривались как элементарные ячейки кристаллов, обладающие периодическими граничными условиями. На основе этого предположения были построены дисперсионные кривые аморфных льдов, которые также показали кристаллоподобие коллективных колебаний.

Ключевые слова: межмолекулярные взаимодействия, молекулярная динамика, решеточная динамика, аморфные льды, коллективные колебания, фазовые переходы.

ВВЕДЕНИЕ

При низких температурах вода образует большое количество кристаллических и аморфных структур, и в ходе развития экспериментальной техники открываются все новые фазы воды. В частности, в последние годы особенно велик интерес к аморфным льдам. В 1984 г. были проведены эксперименты по созданию аморфных веществ сдавливанием твердого вещества ниже температуры кристаллизации жидкой его фазы [1]. Это позволило кристаллу перейти в аморфную фазу. Эксперимент проводился с использованием в качестве кристалла обычного льда (Ih, гексагональная структура). Были получены две различные твердые фазы воды, не имеющие дальнего порядка: аморфный лед низкой плотности (low density amorphous ice, LDA, 0,92 г/см³) и аморфный лед высокой плотности (high density amorphous ice, HDA, 1,17 г/см³). При этом впервые был обнаружен фазовый переход льдов: лед Ih—HDA—LDA. Это открытие положило начало интенсивному изучению полиморфизма и попыткам дать его корректное объяснение и описание. Позже была открыта третья фаза [2] — аморфный лед сверхвысокой плотности (very high density amorphous ice, VHDA, 1,24 г/см³). Выдвигались различные предположения о природе аморфных фаз: некоторые исследователи полагали, что лед HDA является промежуточной фазой между LDA и VHDA в связи с их стабильностью при разных давлениях [3—5], другие [6] полагали, что в связи с гетерогенностью структуры HDA и гомогенностью структур LDA и VHDA лед HDA может являться смесью аморфных льдов или даже состоять из наноразмерных фрагментов кристаллического льда, хаотично расположенных относительно друг друга, что подтверждалось схожестью его колебательного спектра со льдом VI [7, 8]. Было показано [6, 9, 10], что в процессе перехода между различными аморфными фазами образуются

промежуточные структуры, которые могут быть как смесью двух фаз аморфных льдов, так и самостоятельными структурами, не переходящими в LDA, HDA или VHDA при длительной релаксации [11, 12]. Выдвигалось предположение, что аморфные льды HDA и LDA являются твердыми фазами двух жидкостей. Согласно предположению, эти жидкости обладают разной плотностью и образуются в области существования глубоко переохлажденной воды [13, 14], что подняло проблему существования второй критической точки [15—20] — точки возможного сосуществования глубоко переохлажденной воды и аморфных льдов LDA и HDA.

Однако, как бы ни были велики различия между теориями о природе аморфных льдов, различные модификации аморфного льда объединяет проявление коллективных колебаний, свойственных кристаллам. В работе [21] авторы показали существование делокализованных колебаний в неупорядоченных системах. В дальнейшем было дано теоретическое описание коллективных колебаний в аморфных льдах LDA, HDA и VHDA [22—24]. Методом решеточной динамики были рассчитаны колебательные спектры аморфных льдов и показано, что в коллективных (делокализованных) колебаниях могут участвовать до 70 % молекул воды. Природа таких колебаний может быть связана с сохранением сетки водородных связей при переходе кристаллического льда в аморфное состояние, что также может оказывать влияние как на термодинамические свойства самих аморфных льдов, так и на механизмы полиморфных переходов. Также коллективные явления исследовались при диффузионном движении молекул воды посредством молекулярно-динамических моделей. В результате этих исследований [25] было высказано предположение о существовании вихревого движения молекул, что согласуется с [24].

Целью данной работы является расчет колебательного спектра аморфных льдов низкой, высокой и сверхвысокой плотности, а также изучение динамических свойств, определяющих природу низкочастотных колебаний в аморфных льдах.

ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Для изучения модели аморфных льдов низкой, высокой и сверхвысокой плотности были использованы методы молекулярной [26] и решеточной динамики. Программное обеспечение, использованное для расчетов методом решеточной динамики, было разработано в Лаборатории статистической термодинамики конденсированных фаз Института неорганической химии СО РАН. В расчетах использовали модифицированный потенциал SPC/E для молекул воды. В этой модификации равновесное расстояние O—H 1 \AA , равновесный угол H—O—H $109,47^\circ$, молекулы воды считаются жесткими. Для расчета энергии взаимодействия Ван-дер-Ваальса использовали потенциал Леннард-Джонса, пространственная и энергетическая силовые константы которого были приняты равными $3,1556 \text{ \AA}$ и $0,65063 \text{ кДж/моль}$ соответственно. Экранированный заряд атомов кислорода и водорода составляет $0,8476 |e|$ и $0,4238 |e|$ соответственно, где e — заряд электрона. Модельные суперъчейки аморфных льдов являются кубическими и содержат по 512 молекул воды, что позволяет точно воспроизводить динамические характеристики аморфных льдов.

Структуры льдов LDA, HDA и VHDA были получены из кристаллического льда Ic, структура которого была построена обратным методом Монте-Карло по данным нейтронной дифракции. Аморфные льды были получены из кристаллического льда при помощи метода молекулярной динамики: лед HDA сжатием до 1,4 ГПа при температуре 77 К; лед LDA при нагреве льда HDA до 140 К при атмосферном давлении; лед VHDA при нагреве льда HDA до 150 К под давлением в 1,2 ГПа. Для нахождения минимумов потенциальной энергии молекул воды использовали метод сопряженных градиентов. Более детальная информация о получении структур представлена в статье [27].

Для расчета частот и волновых векторов колебаний использовали метод решеточной динамики, основное отличие которого от метода молекулярной динамики заключается в фиксации равновесных положений молекул воды, вычисленных при помощи метода сопряженных градиентов, и рассмотрении колебаний молекул воды вблизи точек равновесия. Важным преимуществом метода решеточной динамики является возможность проследить поведение от-

дельного колебания в системе при различных условиях, возможность моделирования систем, состоящих из легких атомов, а также возможность использования этого метода при низких температурах, когда квантовые эффекты становятся определяющими и необходимо их учитывать. Метод решеточной динамики основан на расчете попарного взаимодействия между молекулами, составлении динамической матрицы системы и дальнейшем вычислении ее собственных векторов и значений, что позволяет определить частоты и волновые вектора молекул воды для каждого колебания. Более подробно о методе решеточной динамики можно узнать в [31, 32].

Ранее [24, 27, 28, 30] были проведены численные исследования структурных, динамических и термодинамических свойств льдов, результаты которых показали совпадение с экспериментальными данными, что говорит о точности модели. Было показано, что сетка водородных связей, соединяющая все молекулы воды кристаллического льда в процессе фазовых переходов не разрушается, а только деформируется [22].

В расчетах использовали предположение, что модельные суперъячейки аморфных льдов низкой, высокой и сверхвысокой плотности являются элементарными ячейками кристалла с учетом периодических граничных условий. Это предположение позволяет изучать динамические характеристики аморфных льдов вдоль зоны Бриллюэна. Программное обеспечение для расчетов методом решеточной динамики было усовершенствовано для проведения расчета динамической матрицы, ее собственных значений и собственных векторов (частот колебаний молекул и набор их векторов смещения) по всей первой зоне Бриллюэна (k) фиктивного кристалла, что позволяет рассчитывать динамические свойства системы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Колебательные характеристики аморфных льдов исследовались в области частот [0; 1000] см^{-1} , что соответствует диапазону [0; ~30] ТГц. Области частот [0; ~300] см^{-1} и [~500; 1000] см^{-1} соответствуют частотам трансляционных и либрационных колебаний соответственно. Колебательный спектр кристаллического гексагонального льда Ih имеет щель в области [~300; ~500] см^{-1} , что означает отсутствие каких-либо колебаний с частотами, лежащими в этом интервале. В аморфных льдах вследствие нарушения когерентности колебаний щель между трансляционными и либрационными колебаниями отсутствует. Когерентность нарушается вследствие разрушения дальнего порядка и деформации сетки водородных связей при образовании аморфных льдов из кристаллического льда.

В данной работе особый интерес уделяли области частот, в которых существуют коллективные колебания. Это область [0; ~100] см^{-1} . На рис. 1 представлены доли молекул p_j (participation ratio, PR) от общего числа молекул, имеющих наиболее высокие значения амплитуды и участвующих в колебаниях с данной частотой, вычисленные по формуле:

$$p_j = \left(\sum_i^N |\mathbf{u}_i^j|^2 \right)^2 \left(N \sum_i^N |\mathbf{u}_i^j|^4 \right)^{-1},$$

где \mathbf{u}_i^j — вектор смещения от равновесного положения i -го атома, участвующего в j -м колебании. Наибольший вклад в значение p_j дают молекулы, имеющие наибольшие значения амплитуды колебания. Колебания, в которых участвует более половины молекул, называются коллективными. Они более подробно были рассмотрены в работах [24, 28, 30]; в них было показано, что молекулы, которые имеют достаточно высокое значение амплитуды и участвуют в коллективных колебаниях, расположены по всему объему модельных суперъячеек, а не образуют локализованные колебательные кластеры. Коллективные колебания являются делокализованными.

Вследствие того, что все колебания трансляционной области колебательного спектра обладают качественно схожими свойствами, мы отдельно рассмотрим три колебания, частоты которых принадлежат диапазону [0, ~100] см^{-1} , а доля участия в них молекул превышает 50%. Это колебания льда LDA с частотой ~71 см^{-1} и PR ~0,62, колебание льда HDA с частотой ~26 см^{-1} и PR ~0,64 и льда VHDA с частотой ~28 см^{-1} и PR ~0,63. На рис. 2 представлены проекции

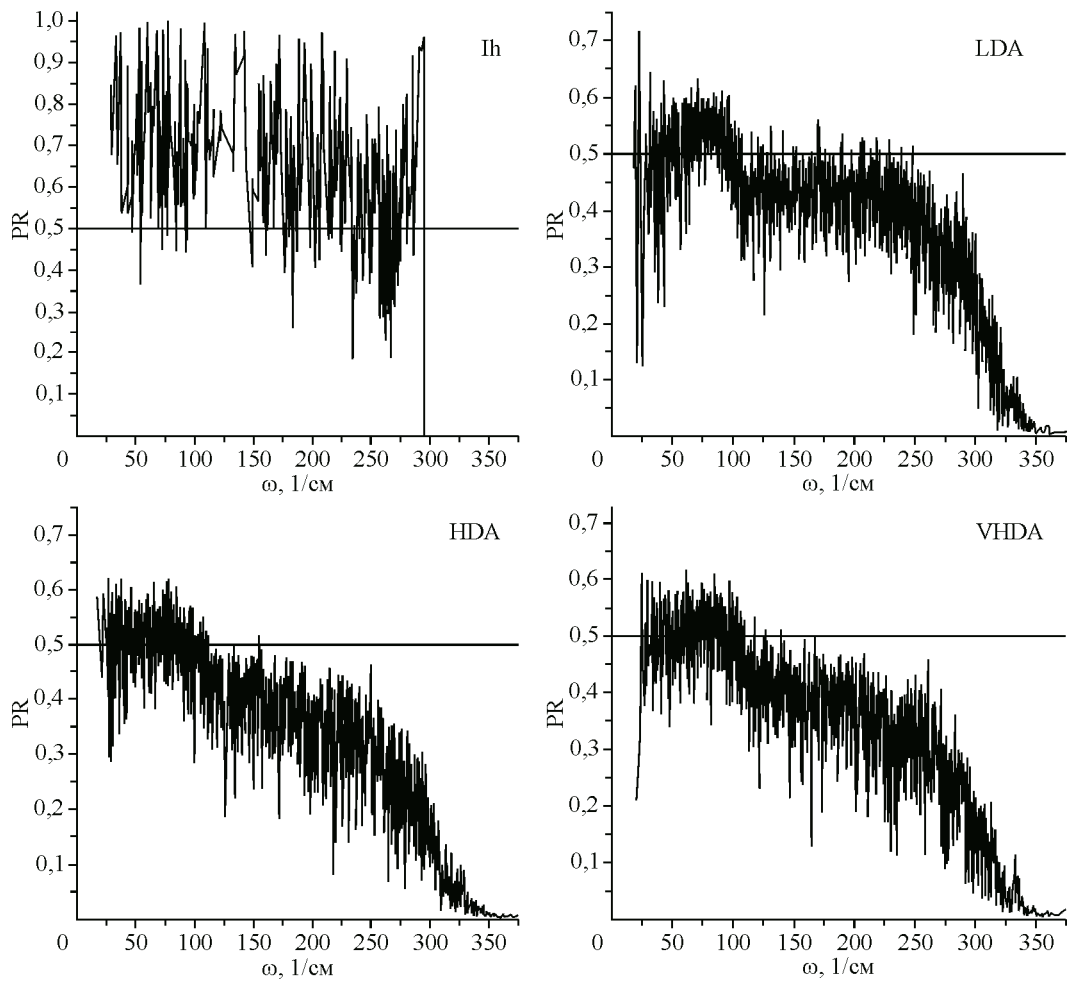


Рис. 1. Зависимости PR от частоты колебаний молекул для льдов Ih, LDA, HDA и VHDA. Горизонтальная линия указывает наличие колебаний, в которых участвует свыше 50 % молекул

мгновенных векторов смещения молекул воды, участвующих в указанных колебаниях. На представленных рисунках видна скоррелированность в движении молекул, которые образуют как бы замкнутые колебательные контуры. При этом мгновенный центр масс системы не смещается, а суммарный дипольный момент системы много меньше дипольного момента одной молекулы воды. Эти характеристики коллективных колебаний аморфных льдов свойственны оптическим колебаниям в кристаллах. Для более подробного изучения кристаллоподобия коллективных колебаний в аморфных льдах были исследованы распределение количества молекул по потенциальным энергиям и распределение числа молекул по относительным амплитудам.

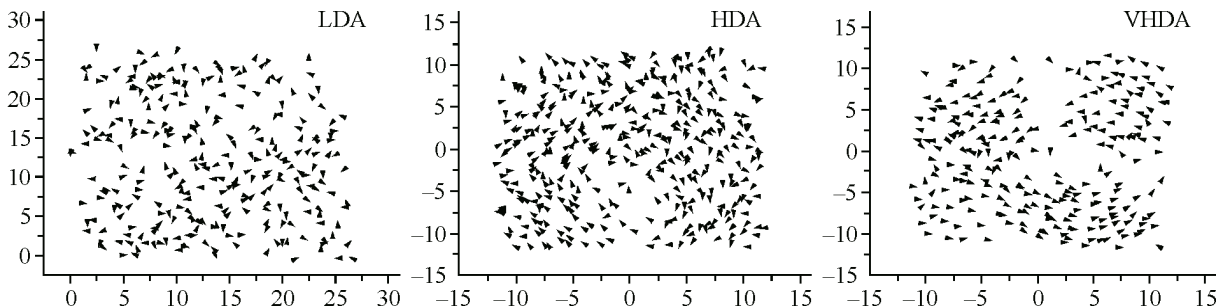


Рис. 2. Проекция векторов смещения молекул воды льдов LDA, HDA, VHDA

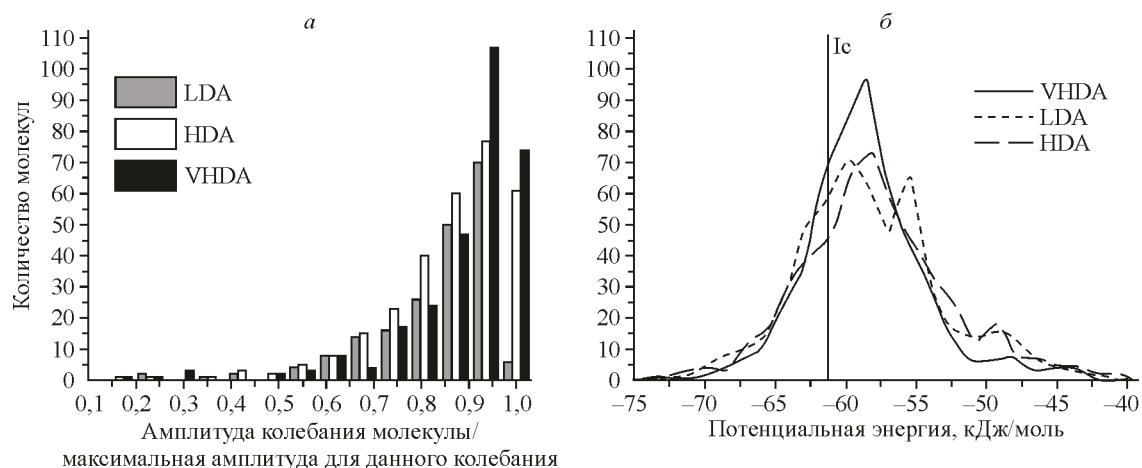


Рис. 3. Распределение числа молекул по относительным амплитудам (а) и по потенциальным энергиями (б) аморфных льдов LDA, HDA, VHDA.
Вертикальная линия указывает значение потенциальной энергии для льда Ic

Понятие относительной амплитуды означает отношение амплитуды колебания определенной молекулы к максимальному значению амплитуды для данного колебания. На рис. 3 приведены графики этих распределений. Видно, что величины амплитуд колебаний молекул воды лежат в достаточно узком интервале значений и близки к максимальному значению, а величина по-

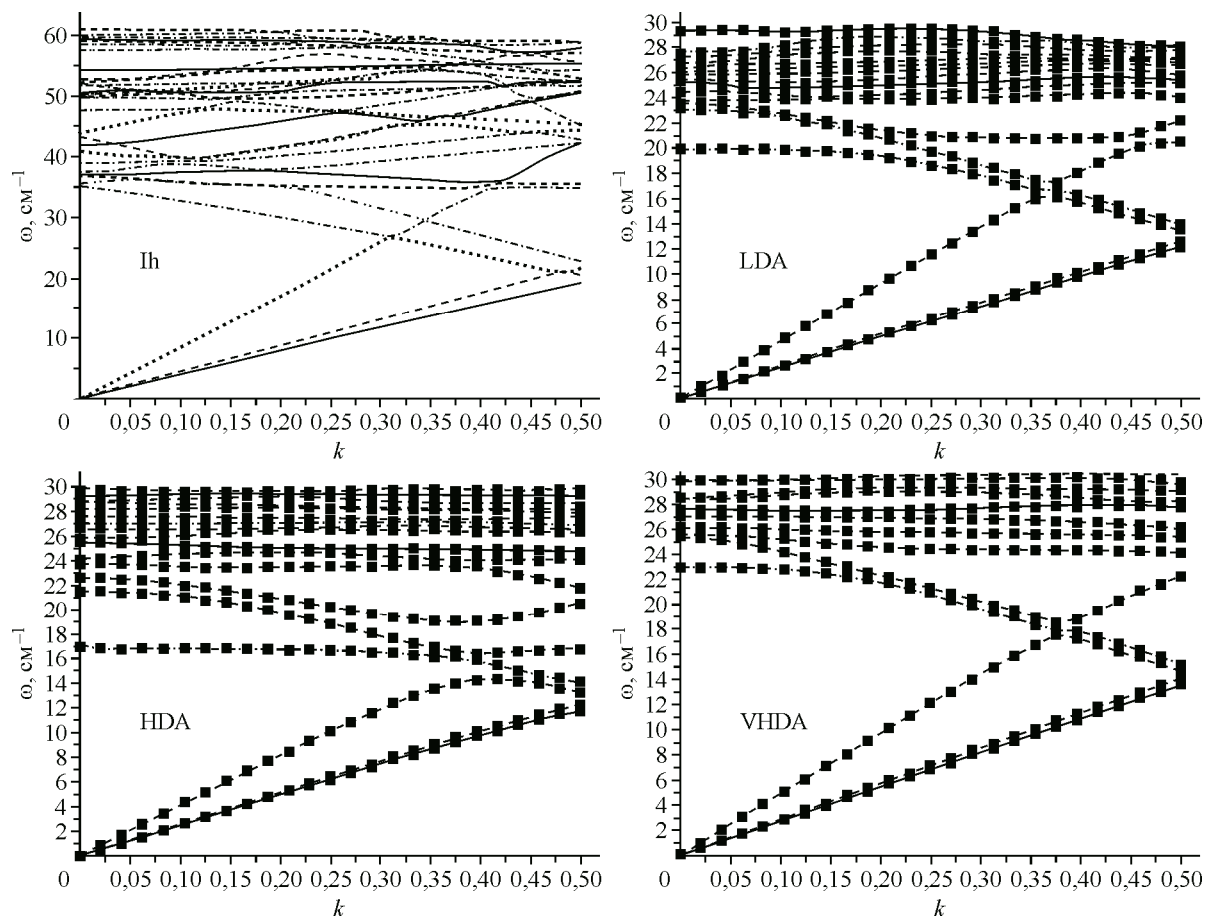


Рис. 4. Дисперсионные кривые льда Ih и аморфных льдов низкой, высокой и сверхвысокой плотности [100]

тенциальной энергии молекул воды лежит в достаточно узком интервале значений. Средние значения потенциальной энергии молекул воды в аморфных льдах составляет $-58,5$ кДж/моль для льда LDA, $-58,1$ кДж/моль для льда HDA, $-57,7$ кДж/моль для льда VHDA. Эти значения близки к потенциальной энергии молекул воды кристаллического льда кубической структуры Ic, равной $-61,2$ кДж/моль.

Наиболее характерной чертой оптических колебаний в веществе, имеющем кристаллическую решетку, является отличное от нуля значение частоты (энергии) дисперсионной кривой в центре зоны Бриллюэна. Дисперсионные кривые акустических колебаний, напротив, имеют нулевое значение частоты в центре зоны Бриллюэна. На рис. 4 представлены дисперсионные кривые аморфных льдов LDA, HDA и VHDA, а также кристаллического льда гексагональной структуры Ih. Акустические колебания имеют место только при частотах $[0; 20]$ см^{-1} , тогда как в области частот выше и до 100 см^{-1} имеют место только колебания, дисперсионные кривые которых имеют ненулевое значение частоты в центре зоны Бриллюэна, а значит, в аморфных льдах существует кристаллоподобное поведение колебаний.

Рисунки 1—4 наглядно показывают, что в аморфных льдах существуют кристаллоподобные делокализованные оптические колебания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были рассмотрены колебательные свойства аморфных льдов низкой (LDA), высокой (HDA) и сверхвысокой (VHDA) плотности. На основе полученных данных о колебательных спектрах и структурных свойствах были построены зависимости доли участия молекул в колебаниях от частоты, мгновенные проекции векторов смещения, распределения числа молекул по значениям относительной амплитуды и потенциальной энергии. Рассчитаны дисперсионные соотношения и построены дисперсионные кривые, позволившие обнаружить, что в аморфных льдах существуют кристаллоподобные оптические коллективные колебания, которые могут служить причиной наблюдаемого экспериментально фазового перехода первого рода между льдами LDA и HDA [33]. При изменении температуры или давления молекулы воды в аморфных льдах приобретают мнимую составляющую частоты, что свидетельствует о росте амплитуды колебания и покидании молекулой минимума потенциальной энергии. Энергия колебания "решетки" в аморфных льдах составляет 20—30 % от полного значения свободной энергии системы, поэтому вклад колебательной составляющей в термодинамику аморфных льдов может быть весьма существенным.

Коллективные колебания в аморфных льдах имеют низкую частоту, вследствие чего амплитуды именно этих колебаний при понижении температуры будут расти в первую очередь. Благодаря тому, что коллективные колебания являются делокализованными, перестроение структуры начнется одновременно по всему объему вещества. Аналогично плавлению кристалла при выполнении критерия Линдемана, аморфный лед может "расплавиться", перейти в аморфную фазу, более энергетически выгодную при этой температуре.

Представленная модель дает возможность для исследования не только аморфных льдов, но и любых других аморфных веществ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 14-02-31105 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mishima O. et al.* // Nature. – 1984. – **310**. – P. 393 – 395.
2. *Loerting T. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – **3**. – P. 5355 – 5357.
3. *Koza M.M. et al.* // Phys. Rev. Lett. – 2005. – **94**. – P. 125506.
4. *Martonak R., Donaldo D., Parrinello M.* // Phys. Rev. Lett. – 2004. – **92**. – P. 225702.
5. *Martonak R., Donaldo D., Parrinello M.* // J. Chem. Phys. – 2005. – **122**. – P. 134501.
6. *Koza M.M., Hansen T., May R.P., Schober H.* // J. Non-Cryst. Solids. – 2006. – **352**. – P. 4988.
7. *Loerting T., Brazhkin V.V., Morishita T.* // Adv. Chem. Phys. – 2009. – **143**. – P. 29.

8. *Kolesnikov A.I., Sinitsyn V., Ponyatovsky E.G., Natkaniec I., Smirnov L.S.* // *Physica B.* – 1995. – **213/214.** – P. 474.
9. *Brovchenko I., Oleinikova A.* // *J. Chem. Phys.* – 2006. – **124.** – P. 164505.
10. *Loerting T., Winkel K., Seidl M., Bauer M., Mitterdorfer C., Handle P.H., Salzmann C.G., Mayer E., Finney J.L., Bowron D.T.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – **13.** – P. 8783 – 8794.
11. *Brazhkin V.V.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – **98.** – P. 069601.
12. *Winkel K., Mayer E., Loerting T.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – **115.** – P. 14141.
13. *Johari G.P.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – **2.** – P. 1567.
14. *Mishima O., Stanley H.E.* // *Nature.* – 1998. – **396.** – P. 329.
15. *Poole P.H., Sciortino F., Essmann U., Stanley H.E.* // *Nature.* – 1992. – **360.** – P. 324.
16. *Ponyatovskii E.G., Sinitsyn V.V., Pozdnyakova T.A.* // *JETP Lett.* – 1994. – **60.** – P. 360.
17. *Moynihan C.T.* // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1997. – **455.** – P. 411.
18. *Poole P.H., Sciortino F., Grande T., Stanley H.E., Angell C.A.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – **73.** – P. 1632.
19. *Borick S.S., Debenedetti P.G., Sastry S.* // *J. Phys. Chem.* – 1995. – **99.** – P. 3781.
20. *Tejero C.F., Baus M.* // *Phys. Rev.* – 1998. – **E57.** – P. 4821.
21. *Sette F., Krisch M.H., Masciovecchio C., Ruocco G., Monaco G.* // *Science.* – 1998. – **280**, N 5369. – P. 1550.
22. *Subbotin O.S., Belosludov V.R., Inerbaev T.M., Belosludov R.V., Kawazoe Y.* // *Comput. Mater. Sci.* – 2006. – **36.** – P. 253 – 257.
23. *Belosludov R.V., Subbotin O.S., Mizuseki H., Rodger P.M., Kawazoe Y., Belosludov R.* // *J. Chem. Phys.* – 2008. – **129**, N 11. – P. 114507.
24. *Гец К.В., Субботин О.С., Белослудов В.Р.* // *Теплофизика и аэромеханика.* – 2009. – **16.** – С. 771 – 776.
25. *Волошин В.П., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И.* // *Журн. структур. химии.* – 2013. – **54**, Прилож. – С. S239 – S257.
26. *Schnieders M. et al.* TINKER: [site]. URL: <http://dasher.wustl.edu/tinker/>.
27. *Tse J.S. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – **85**, N 15. – P. 3185 – 3193.
28. *Gets K., Subbotin O.S., Belosludov V.R.* // *Int. J. Comp. Mat. Sci. Eng.* – 2012. – **01.** – P. 1250008.
29. *Koza M.M., Schober H., Parker S.F., Peters J.* // *Phys. Rev. B.* – 2008. – **77.** – P. 104306.
30. *Гец К.В., Субботин О.С.* // *Вестн. НГУ, Сер. 3, Физика.* – 2013. – **8**, Вып. 2. – С. 102.
31. *Белослудов В.Р., Лаврентьев М.Ю., Сыскин С.А., Дядин Ю.А.* Решеточная динамика льдов Ih и Ic и каркаса клатратного гидрата кубической структуры 1. – Новосибирск, 1987. (Препринт АН СССР. Сиб. Отд-ние. Ин-т неорганической химии **T87-Н4**) – 43 с.
32. *Волошин В.П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И., Тьтик Д.Л.* // *Рос. хим. журн.* – 2001. – **XLV**, № 3. – С. 31 – 37.
33. *Mishima O. et al.* // *J. Chem. Phys.* – 1994. – **100.** – P. 5910.